

УДК 621.762

В. Ковбашин¹, канд. хім. наук, доц., І. Бочар², канд. тех. наук, доц.

¹Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

²Тернопільський національний педагогічний університет імені Володимира Гнатюка

ЗАХИСТ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КАРБІДУ КРЕМНІЮ ТА ДИСИЛІЦИДУ МОЛІБДЕНУ ВІД ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ КОРОЗІЇ

Vasiliy Kovbashyn¹, Ph.D., Assoc. Prof.; Igor Bochar², Ph.D., Assoc. Prof.

PROTECTION OF CERAMIC MATERIALS BASED ON SILICON CARBIDE AND DISILICIDE MOLYBDENUM FROM HIGH-TEMPERATURE CORROSION

Високотемпературне окислення керамічних матеріалів, зокрема на основі карбіду кремнію та дисиліциду молібдену приводить до фазових і структурних змін. Для того щоб дані зміни були мінімальні на поверхню дифузійного покриття наносять шлікерний шар з тугоплавких оксидів. Тому виникла необхідність дослідити жаростійкість багатошарового покриття на керамічній основі в інтервалі температур 1400-1500 °C для карбіду кремнію та 1500-1650 °C для дисиліциду молібдену. Кінетика окислення визначалася ефектом повної інертності тугоплавких оксидів за відношенням до атомів кисню.

Для оцінки ролі покриття під час захисту керамічних матеріалів від високотемпературної корозії використали результати параметричних досліджень. Для визначення зміни питомого приросту ваги під час газової корозії зразки зважувалися до і після випробувань. Як показали результати досліджень, відбувається повільне збільшення ваги карборундових зразків на всьому інтервалі температур. При досягненні температури 1500 °C і більше інтенсивність окислення зростає. Над поверхнею виділяється білий газ (SiO), у місцях його появи утворюються пори і тріщини. Із зростанням інтенсивності випаровування при температурі 1550 °C дифузійно-шлікерне покриття починає втрачати властивість самозаліковування. Спостерігається катастрофічне руйнування композиційного покриття і вигорання самого матеріалу. Це пов'язано з високою дифузійною активністю атомів кремнію і руйнування кераміки починається з основи. Утворення газу SiO відбувається в самому матеріалі, а при його виході на поверхню утворюються канали для проникнення кисню з газового середовища і покриття втрачає захисні властивості.

Із збільшенням тривалості окислення від 40 до 160 годин при температурах 1450 і 1500 °C спостерігається ріст ваги карборундових зразків. Якщо при температурі 1450 °C захисне багатошарове покриття майже повністю захищає кераміку від окислення, то при температурі 1500 °C із збільшенням тривалості процесу окислення дифузійно-шлікерне покриття починає поступово втрачати захисні властивості. Такого навантаження не витримує сам матеріал і руйнування починається з середини.

Аналіз одержаних результатів показує, що збільшення питомого приросту ваги дисиліцид молібденових зразків під час окислення відбувається поступово із зростанням температури. При температурі 1600 °C і вище інтенсивність окислення росте. Утворення газу над поверхнею спостерігається при температурі 1650 °C. Наступне підвищення температури приводить до появи мікропор і тріщин, покриття починає відшаровуватися. На окремих ділянках покриття відокремлюється, що приводить до катастрофічного руйнування дифузійно-шлікерного покриття. Так як окремі ділянки стають незахищеними при високотемпературній газовій корозії відбувається вигорання керамічної основи і дисиліцид молібдену стає непридатним для подальшого використання.

Із збільшенням тривалості процесу окислення від 40 до 100 годин при температурах 1600 °C і 1650 °C вага дисиліцид молібденових зразків поступово росте, зміна питомої втрати ваги (Δg) описується лінійним законом, причому із збільшенням експозиції вага різко зростає. Якщо при температурі 1600 °C композиційне покриття здатне захистити дисиліцид молібдену від газової корозії, то при температурі 1650 °C спостерігається поступова, наростаюча втрата захисних властивостей багатошарового покриття.

Властивості керамічних матеріалів можна значно підвищити шляхом використання дифузійно-шлікерного покриття. Але у процесі його розробки необхідно враховувати не тільки дію середовища, в якому дане покриття використовується, але і дифузійні процеси, що відбуваються на межі дифузійне покриття-шлікерний шар.

Дослідження стабільності композиційного покриття на карборунді та дисиліциді молібдену в інертному середовищі (аргон) в інтервалі температур 1200-1500 °C (SiC) і 1500-1800 °C ($MoSi_2$) показало, що гексаборид кремнію майже не взаємодіє з шлікерним покриттям (взаємодія настільки мала, що нею можна знехтувати). За даними мікрорентгеноспектрального аналізу в приповерхневих шарах гексабориду кремнію та силіцид-оксидного покриття, а також на межі дифузійне покриття-шлікерний шар не спостерігається утворення нових фаз. Зменшення питомої втрати ваги (Δg) зразків з нанесеним багатошаровим покриттям відбувається у 3-4 рази повільніше, ніж непокритих і у 1,5-2 рази повільніше, ніж зразків з нанесеним силікоборидним шаром. Зменшення питомого приросту ваги описується лінійним законом, що свідчить про те, що використання дифузійно-шлікерного покриття майже припиняє втрату ваги. Це пов'язано з тим, що пригальмовуються дифузійні процеси на поверхні силікоборидного покриття. Висока дифузійна активність атомів кремнію і бору гальмується інертністю тугоплавких оксидів. Наявність шлікерного шару значно підвищує стабільність силікоборидного покриття, зовсім виключаючи взаємодію гексабориду кремнію з навколишнім середовищем. Всі дифузійні процеси на межі дифузійний шар-шлікерний загальмовані.

Проведення мікрорентгеноспектрального аналізу дифузійно-шлікерного жаростійкого покриття показало, що після 12 годинного високотемпературного окислення концентрація елементів захисного шару майже не змінюється. Наступним кроком було вивчення впливу багаторазової зміни процесів нагрівання і охолодження зразків на якість дифузійно-шлікерного покриття під час високотемпературної газової корозії. Як показали результати досліджень, багаторазове (для SiC ~ 30 циклів при температурі 1400 °C, для $MoSi_2$ ~ 20 циклів при температурі 1600 °C, тривалість циклу 8 годин) нагрівання і охолодження зразків не погіршує пластичності захисного покриття. Це можна пояснити здатністю шлікерного покриття само-заліковуватися у місцях утворення тріщин і мікропор, завдяки наявності в ньому дисиліциду молібдену.

Висновки. Проведенні дослідження свідчать про те, що для захисту карбіду кремнію та дисиліциду молібдену, зокрема, при високотемпературній експлуатації слід використовувати дифузійно-шлікерне покриття, яке забезпечує значне збільшення ресурсу роботи керамічних матеріалів.

Одночасне використання і дифузійного і шлікерного покриття дає можливість максимально захистити реакційноспечені керамічні матеріали від високотемпературної газової корозії, а також дозволяє їм витримувати багаторазову зміну температурного режиму, який при циклічних змінах руйнує вироби з карбіду кремнію та дисиліциду молібдену без покриття.